Über die

# Einwirkung von aromatischen Aminen auf das Chlormethylat

des

# 1-Phenyl-3-methyl-5-Chlorpyrazols.

---

Inaugural-Dissertation

zur

**Erlangung der Doktorwürde**

der

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Albert Hepner
aus Breslau.

Rostock
Carl Hinstorffs Buchdruckerei
1904.

Referent: Herr Prof. Dr. Michaelis.

Dem Andenken seines teuren Vaters

sowie

seiner lieben Mutter

gewidmet.

# Einleitung.

Nachdem von A. Michaelis und dessen Schülern vermittelst des Antipyrinchlorids[1] ein Thiopyrin[2] und Selenopyrin[3] erhalten worden war, erschien es von hohem Interesse, auch die Einwirkung von Ammoniak und von Aminen auf das Antipyrinchlorid kennen zu lernen.

Zu diesem Zwecke erhitzten Michaelis[4] und Gunkel Ammoniak, bezw. der besseren Ausbeute wegen, Ammoniumcarbonat mit Antipyrinchlorid unter Druck, während zur Einführung eines aromatischen Radikals Anilin diente, das bei ca. 200° im Ölbade unter Atmosphärendruck auf das Chlorid wirkte. Die gut krystallisierten Reaktionsprodukte wurden entsprechend dem Thio- und Selenopyrin als Imino- und Anilopyrin bezeichnet, da sie nach der Reaktion entstehen konnten, und die Analysenbefunde die angegebenen Formeln bestätigen. Das Anilopyrin erwies sich auch

1) Michaelis und Pasternack, Ber. 31.
2) Michaelis und Bindewald, Ber. 33, 2873.
3) Michaelis und Stein, Ann. 320.
4) Michaelis und Gunkel, Ber. 34, 723.

identisch mit einem von E. Silberstein[1] aus Anilin, Antipyrin und Phosphoroxychlorid dargestellten Körper.

Fr. Stolz[2] nun beobachtete beim Erhitzen von Ammoniak mit Antipyrinchlorid auf relativ niedrige Temperaturen oder, bei sehr langem Stehen, sogar schon in der Kälte, dass eine dem Iminopyrin gleich zusammengesetzte Verbindung entstand, die indess ganz wesentliche Unterschiede gegenüber dem von Gunkel beschriebenen Iminopyrin aufwies, z. B. sehr stark alkalisch reagierte und begierig aus der Luft Kohlensäure anzog. Das Gunkel'sche Iminopyrin wurde von Stolz[1] als mit dem von Walther[3] beschriebenen 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol (oder 1-Phenyl-3-methyl-5-iminopyrazolon) identisch erkannt, das eine $CH_2$-Gruppe weniger als das Iminopyrin enthält. Diese Ansicht wurde durch Versuche im hiesigen chemischen Institut bestätigt gefunden, wobei sich zeigte, dass der aus Diacetonitril[4] und Phenylhydrazin[5] dargestellte Körper denselben Schmelzpunkt 116° des vermeintlichen Iminopyrins und auch denselben Siedepunkt von 333° unter gewöhnlichem Druck besass. Zur weiteren Identifizierung wurde die salzsaure Lösung noch durch salpetrigsaures Natrium in das von Knorr[6] beschriebene Isonitrosoderivat des Phenylmethylpyrazols übergeführt.

Der Reaktionsverlauf bei der hohen Einwirkungstemperatur von 200—250° auf Ammoniumcarbonat und

---

1) D. R. P. No. 113 384.
2) Ber. 36, 3279.
3) Journ. f. prakt. Chemie (2) 55, 143.
4) Journ. f. prakt. Chemie 37.
5) Journ. f. prakt. Chemie 47.
6) Ann. 238, 185.

Antipyrinchlorid musste daher der sein, dass sich zuerst Iminopyrin bildete, aus welchem Chlormethyl abgespalten wurde

$$C_{11}H_{13}N_3 . HCl = C_{10}H_{11} . N_3 + CH_3Cl.$$

Infolge dieser Tatsachen war eine Nachprüfung erforderlich, die bezüglich des Iminopyrins durch Herrn Brust[1] auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. A. Michaelis erfolgte, welcher mir dieselbe Aufgabe bezüglich des Anilopyrins stellte.

Der Nachweis, ob das Reaktionsprodukt aus Anilin und Antipyrinchlorid Anilopyrin oder 1-Phenyl-3-methyl-5-anilinopyrazol sei, fand seine Schwierigkeit einmal darin, dass hier nicht ein Körper, der seiner Herkunft nach sicher entsprechend letzterer Formel konstituiert ist, zum Vergleich vorlag und dass anderseits wegen der nur sehr geringen Differenz in der prozentischen Zusammensetzung beider Verbindungen die Analysen keinen Aufschluss geben, welche Formel dem erhaltenen Körper zukommt. Wie die folgenden Zahlen dartun, konnten daher die zuerst von Gunkel[2] ausgeführten Kohlenwasserstoff- und Stickstoffbestimmungen sehr wohl für beide Formeln Geltung haben:

| | |
|---|---|
| 2,5-Anilopyrin: | Berechnet: |
| $C_{17}H_{17}N_3$ | C = 77,57 % |
| | H = 6,46 „ |
| | N = 15,97 „ |
| -5-Anilinopyrazol: | Berechnet: |
| $C_{16}H_{15}N_3$ | C = 77,11 % |
| | H = 6,02 „ |
| | N = 16,87 „ |

1) Inaug.-Diss. Rostock, 1903.
2) Ber. 34, 724 (1901).

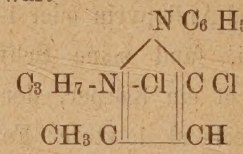
Gefunden:

C = 77,28 %

H = 6,24 „

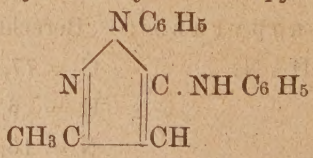
N = 16,50 „

Eine Entscheidung auf diesem Wege war daher nicht möglich. Wohl war dies aber mit Sicherheit der Fall, wenn Anilin auf ein höheres Antipyrinchlorid einwirkte, als welches Propylantipyrinchlorid gewählt wurde, das aus dem Knorr'schen Propylmethylpyrazolon[1] erhältlich war.



Propylantipyrinchlorid.

Es musste bei diesem, falls das in 5-Stellung befindliche Chlor durch $NC_6H_5$ ersetzt wurde, ein 5-Propylanilopyrazol entstehen, das voraussichtlich völlig verschieden von dem 5-Anilinopyrazol sein würde; letzteres hingegen musste resultieren, wenn sich von dem in 2 Stellung befindlichen Stickstoffatom Propylchlorid abspalten und das Chlor durch $NH\,C_6H_5$ ersetzt würde. Tatsächlich war letzteres der Fall, wie noch näher im experimentellen Teile ausgeführt werden wird. Immer entstand bei 200° der bei 120° schmelzende von Gunkel erhaltene Körper, der also ein 1-Phenyl-3-methyl-5-anilinopyrazol:



sein musste.

1) Labes, Inaug.-Dissert. Jena, 1895.
Cohn, Pyrazolderivate, 266b.

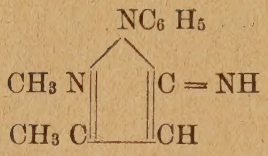
Hieraus ergibt sich auch die Identität des von E. Silberstein[1] beschriebenen Körpers mit dem 5-Anilinopyrazol.

Ein weiterer Versuch stellte noch fest, dass die Spaltungsprodukte auch wirklich Propyl- bezw. Methylchlorid waren.

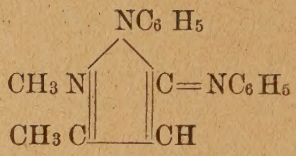
Erscheint nun durch vorgenannte Versuche der Mechanismus der Reaktion bei hohen Temperaturen klargestellt, so handelte es sich weiter um die wichtige Frage, wie sich das Antipyrinchlorid bei niederer Temperatur zu dem Anilin verhalten würde und ob so ein wahres Anilopyrin entstände. Der Versuch ergab, dass ein solches in der Tat beim Erhitzen der genannten Substanzen auf 125° gebildet wird und identisch ist mit einem Körper, der nach einer allgemeinen von Michaelis aufgefundenen Methode zur Darstellung von Iminopyrinen erhalten wird. Michaelis fand nämlich, dass die 5-Aminopyrazole beim Erhitzen mit Jodmethyl in die jodwasserstoffsauren Salze von Iminopyrinen übergehn, ebenso wie die 5-Pyrazolone mit Jodmethyl die jodwasserstoffsauren Salze der Antipyrine liefern. Ich werde hierauf noch weiter unten zurückkommen.

Ebenso wie ein Anilopyrin erhielt ich durch Erhitzen von Antipyrinchlorid mit β Naphtylamin, ein Phenyl-methyl-iminopyrin. Diese Verbindungen besitzen den von Stolz dargestellten Iminopyrin und den von Stolz und Brust erhaltenen Säurederivaten des letzteren entsprechend stark alkalische Reaktion. Diese Eigenschaft spricht für die von Michaelis angenommene Konstitution der Pyrine als 2,5-Pyrazole. Nimmt man nämlich für diese eine der Knorrschen Antipyrinformel entsprechende Konstitution an:

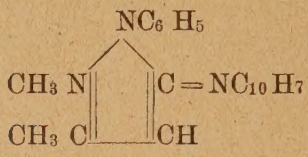
1) D. R. P. 113384.



Iminopyrin

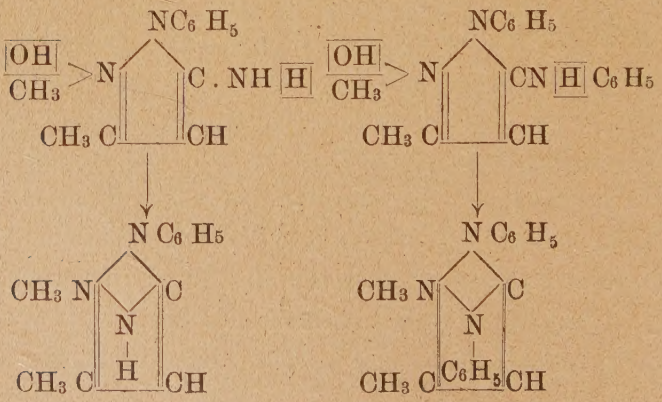


Anilopyrin

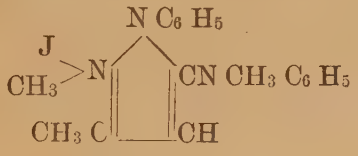


Naphtylopyrin,

so ist eine alkalische Reaktion derselben, namentlich des Anilo- und des Phenyl-naphtyliminopyrins sowie der Säurederivate des Iminopyrins, nicht zu verstehen, besonders bei der Überlegung, dass die -5-Aminopyrazole nicht auf Lakmus reagieren. Die alkalische Reaktion findet indess eine Erklärung bei Annahme der oben angeführten -2-5-Pyrazolformel von Michaelis, da dann die genannten Verbindungen als Anhydride von Ammoniumhydroxyden aufgefasst werden können, die immer starke Basen darstellen:



Für diese Formel spricht auch das Verhalten des Anilopyrins gegen Jodalkyle. Diese verbinden sich sehr leicht mit demselben; schon in der Kälte reagiert beispielsweise Jodmethyl mit Anilopyrin unter explosionsartigen Erscheinungen, namentlich bei Anwendung grösserer Mengen der beiden Agentien. Eine Erklärung bietet sich dafür in der starken Spannung, die zwischen den beiden in 2,5-Stellung befindlichen Stickstoffatomen herrscht, und welche bei Aufnahme des Jodmethyls gelöst wird, indem die offene Verbindung



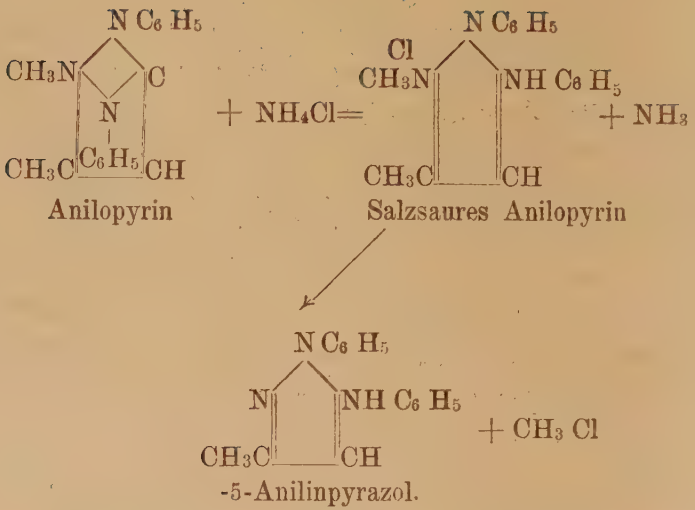
entsteht.

Diese leichte Aufnahme von Jodmethyl ist am prägnantesten beim Anilopyrin und nimmt über das Thiopyrin zum Antipyrin hin ab.

Ein weiterer bemerkenswerter Umstand, der für die 2,5 Stellung des Anilopyrins spricht, ist seine leichte Umwandlung in das -5-Anilinopyrazol wie die des letzteren umgekehrt in das Anilopyrin. Dasselbe ist auch der Fall bei dem von Brust[1] dargestellten Iminopyrin, ferner beim Benzylopyrin[2] und anderen höheren Homologen der Pyrine.[3]

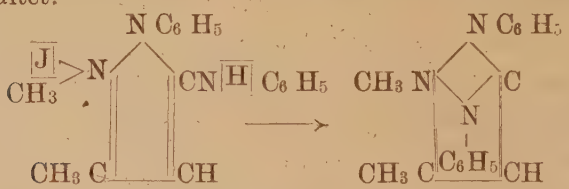
Erhitzt man nämlich das salzsaure Anilopyrin oder einfacher reines Anilopyrin mit Salmiak, so entsteht glatt, im letzten Fall unter Entweichen von Ammoniak, das -5-Anilinopyrazol.

1) Inaug.-Diss. Rostock, 1904.
2) Blume, Privatmitteilung.
3) Danzfuss, Privatmitteilung.




-5-Anilinpyrazol.

Umgekehrt erhält man durch Einwirkung von Natriumhydroxyd[1] auf das Jodmethylat des -5-Anilinopyrazols des Anilopyrin, wobei sich Jodwasserstoffsäure abspaltet:

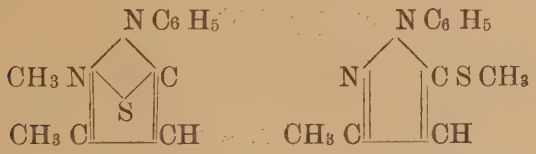



Derselbe Vorgang spielt sich sowohl beim Iminopyrin als auch beim Benzylopyrin ab.

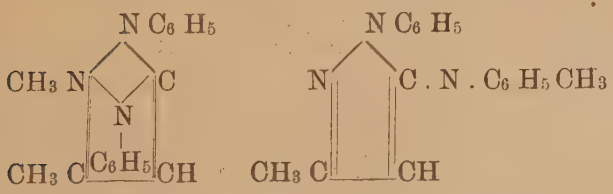
Ebenso wie sich Pyrazolone durch Jodmethyl in Antipyrine überführen lassen, kann man also glatt die 5-Amino-, -5-Anilino- und -5-Benzylinopyrazole in die entsprechenden Pyrine, das Imino-, Benzylo- und Anilopyrin verwandeln. Die salzsauren Salze der 2,5-Pyrazole scheinen dann beim Erhitzen auf 200—250° in die entsprechenden -5-Pyrazole überzugehen.

1) Kohlensaures Alkali tut dies nicht. [Ber. 34, 723.]

Von ganz besonderer Wichtigkeit für die Konstitution des Anilopyrins und somit auch für die des Antipyrins scheint mir eine Eigenschaft des ersteren zu sein, die auch die Thiopyrine in hohem Grade auszeichnet. Wie die Jodalkylate[1] der letzteren beim Erhitzen nicht Jodalkyl und Thiopyrin liefern, sondern nach dem Abspalten des am Stickstoff gebundenen Jodalkyls das Isomere des Thiopyrins, das 1-Phenyl-3-methyl-5-methylthiopyrazol oder „Pseudo-Thiopyrin", so entsteht auch aus dem Anilopyrin beim Erhitzen seines Jodmethylats ein Isomeres, das „Pseudo-Anilopyrin" oder 1-Phenyl-3-methyl-5-methylanilinopyrazol als ein sehr schön krystallisierter Körper, den man auch direkt durch Einwirkung von Methylanilin auf Antipyrinchlorid bei 200° erhalten kann.




Thiopyrin ⟶ Pseudothiopyrin

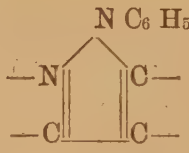



Anilopyrin ⟶ Pseudoanilopyrin.

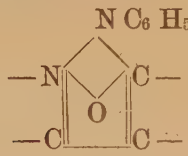
Genau wie bei der Umlagerung des Thiopyrins in sein Isomeres die Nähe des Schwefelatoms zur Methylgruppe das Hinüberwandern der letzteren zum Schwefel

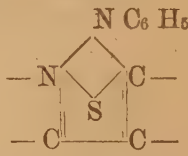
1) Michaelis und Möller, Inaug.-Diss. Rostock, 1903.

verständlicher erscheinen lässt, so scheint auch beim Anilopyrin die entsprechende Auffassung die richtige zu sein, wozu noch als weitere Bestätigung das ganz analoge Verhalten anderer Pyrine, z. B. des Benzoylpyrins, hinzukommt, das entschieden zu Gunsten der Betaïnformel spricht, wenn auch Michaelis[1] in diesen Verbindungen weniger Wert auf den betaïnähnlichen Ring legt, vielmehr hauptsächlich die zwei Fünfringe die sie enthalten, als sehr wichtig bezeichnet, nämlich einen Pyrazolring




und einem Isoxazol- bezw. Isothiazolring etc.



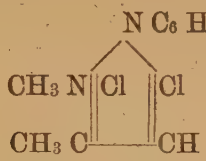

die beide durch das 5 wertige Stickstoffatom bezw. den betaïnähnlichen Ring zusammengehalten werden.

Fasst man die vielen für diese Konfiguration des Antipyrinmoleküls sprechenden Tatsachen in Bezug auf die bisher untersuchten Verbindungen zusammen, so kann es keinem Zweifel unterliegen, dass auch für das von mir untersuchte Anilopyrin und Phenylnaphtyliminopyrin die 2,5 Pyrazolformeln Gültigkeit besitzen müssen.

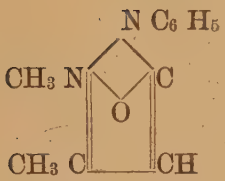
Am Schlusse meiner Konstitutionsbetrachtungen betrachtungen stelle ich die bis jetzt bekannten wichtigeren

1) Ann. 320.

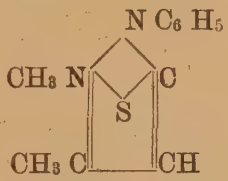
Pyrine in einer Tabelle zusammen, bei der jedoch die höheren Homologen des Antipyrinchlorids nicht berücksichtigt sind, von denen eine grosse Anzahl durch A. Michaelis und seine Schüler dargestellt worden ist.



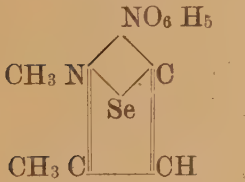

Antipyrinchlorid.



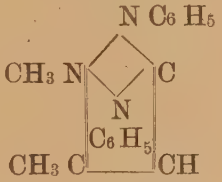

Antipyrin.



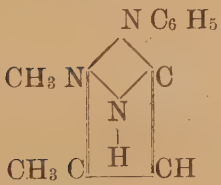

Thiopyrin.



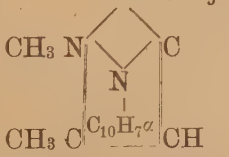

Selenopyrin.



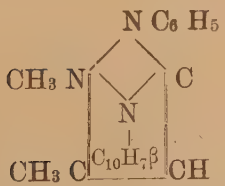

Anilopyrin.



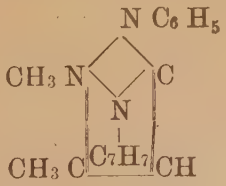

Iminopyrin.




Phenyl-α-naphtyliminopyrin.




Phenyl-β-naphtyliminopyrin.

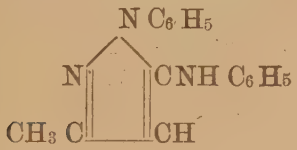



Benzylopyrin.

Aus den beschriebenen Versuchen ist ersichtlich, dass man aus dem Antiprinchlorid, dessen in 5-Stellung befindliches Chloratom, im Gegensatze zu dem des 1-Phenyl-3-methyl-5-Chlorpyrazols, grosse Beweglichkeit zeigt, je nach der Höhe der Einwirkungstemperatur zwei ganz verschiedene Körper erhält, gleichgültig, ob man Ammoniak oder Amine zur Reaktion bringt. Die Einwirkungsprodukte des Anilins und Naphtylamins auf das genannte Chlorid und deren Derivate sind in den folgenden Untersuchungen ausführlich beschrieben.

# Experimenteller Teil.

## 1-Phenyl-3-methyl-5-anilinopyrazol.



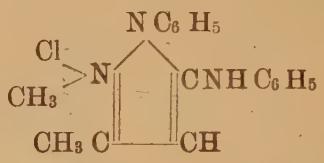

Es war, wie in der Einleitung hervorgehoben, von entscheidender Wichtigkeit, festzustellen, ob der von Gunkel durch Einwirkung von Anilin auf Antipyrinchlorid erhaltene Körper Anilopyrin oder 5-Anilinophenylmethylpyrazol sei. Es konnte dies festgestellt werden durch die Untersuchung, ob bei direkter Einwirkung von Anilin auf das 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol derselbe Körper entstehen werde, wie bei der Einwirkung von Propylantipyrinchlorid auf Anilin.

Es wurden zunächst gleiche Moleküle von 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol mit Anilin 12 Stunden im Einschmelzrohr auf 250° erhitzt.

In der von Gunkel angegebenen Weise wurde das Reaktionsprodukt dann in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Natronlauge alkalisch gemacht und das Ganze mit Wasserdämpfen destilliert, um überschüssiges

Anilin und unverändertes Chlorpyrazol zu entfernen. Der Rückstand wurde in der von Gunkel beschriebenen Weise weiter verarbeitet und lieferte den von ihm beschriebenen Körper vom Schmelzpunkt 120°, der sich den nachfolgenden Untersuchungen entsprechend als 1-Phenyl-3-methyl-5-anilinopyrazol ergab.

Chlormethylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-anilinopyrazols.




Diesen Körper, dessen Platinsalz von Gunkel genauer untersucht wurde, stellte ich mir in sehr guter Ausbeute dar, indem ich das Jodmethylat des Anilinopyrazols mit frisch gefälltem Chlorsilber ca. 4 Stunden lang auf dem Sandbade am Rückflusskühler kochte. Das Filtrat wurde dann auf dem Wasserbade eingedampft, wobei ein gelbes Öl zurückblieb, das, mehrmals mit absolutem Alkohol aufgenommen, schliesslich nach dem Verdunsten des Alkohols bei längerem Stehen im Vakuumexsikkator zu einer festen, weissen Krystallmasse erstarrte.

Zur weiteren Reinigung wurde dieselbe in wenig Alkohol gelöst und mit trocknem Äther versetzt. Sofort schied sich das Chlormethylat in derben Krystallnadeln aus die, getrocknet, bei 188 – 189° schmolzen und sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in trocknem Äther waren.

Chlorbestimmung.

0,2112 g Substanz ergaben 0,1001 g Ag Cl.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| Cl = 11,85 % | 11,71 % |

Um nun die Beständigkeit dieses Chlormethylats zu prüfen, wurde eine kleine Menge desselben zur Vorprobe im Probierröhrchen erhitzt. Sobald der Schmelzpunkt erreicht war, bildete sich ein mit grüner Flamme brennendes Gas, das nur Chlormethyl sein konnte. Zur genauen Feststellung der Zersetzungstemperatur wurde das Chlorid in einem Fraktionskölbchen, dessen seitliches Rohr in eine Spitze ausgezogen war, erhitzt, wobei sich der Kolben in einem Bade von konzentrierter Schwefelsäure befand, die andauernd mit dem Thermometer gerührt wurde. Erst bei 190° fing das Chlormethyl an, sich abzuspalten, das ausströmte und, angezündet, mit der charakteristischen Grünfärbung verbrannte. Die Zersetzung erfolgt ohne grosses Aufschäumen ziemlich regelmässig und scheint bei 250° beendet zu sein, wenigstens konnten bei dieser Temperatur nur ganz geringe Spuren brennbaren Gases bemerkt werden.

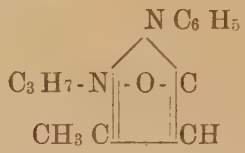
Der Kolbenrückstand wurde im Vakuum destilliert und es ging hierbei bei 240° und 17 mm Druck konstant ein gelbliches Öl über, das nach dem Erkalten fest wurde und nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 120° schmolz. Es war ferner löslich in Toluol, Äther, unlöslich in Wasser, also völlig identisch mit dem -5-Anilinopyrazol.

Auch das Jodmethylat, das zur Darstellung des Chlormethylats diente, wurde der Destillation im luft-

verdünnten Raum unterzogen. Bei 243° und 20 mm Druck ging ein gelbes Öl über, das ebenfalls fest wurde und sich durch seinen Schmelzpunkt als -5-Anilino-pyrazol charakterisierte.

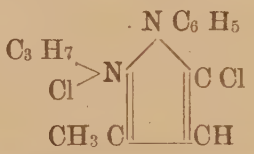
### Propylantipyrin

oder 1-Phenyl-2-Propyl-3-methyl-5-pyrazolon.



Dieses zuerst von Knorr[1] und Labes dargestellte Pyrazolon wurde aus dem 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon[2] durch Erhitzen mit überschüssigem Propyljodid gewonnen.

### Chlorpropylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols.



Das Propylmethylpyrazolon wurde mit der $1^1/_2$ fachen Molekularmenge Phosphoroxychlorid ca. 4—5 Stunden auf 150° am Rückflusskühler im Ölbade erhitzt. Der bräunliche Inhalt wurde dann zur Zerstörung des überschüssigen Phosphoroxychlorids in eisgekühltes Wasser gegossen und nach dem Erkalten das Ganze mit Äther im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Die wässrige, saure Lösung wurde mit trocknem Natriumcarbonat neutralisiert und auf dem Wasserbade zur Trockne ein-

1) Labes, Inaug.-Diss. Jena, 1895, Cohn, Pyrazolderivate 466b.
2) Ber. 16, 2597.

gedampft. Der Trockenrückstand wurde mehrmals mit absolutem Alkohol extrahiert und die alkoholische Lösung eingeengt, wobei sich weisse Krystalle abschieden. Zur Reinigung löste ich diese in wenig wasserfreiem Alkohol und setzte trockenen Äther hinzu. Nach längerem Stehen in einem gut schliessenden Gefäss krystallisiert das Chlorid aus.

## Einwirkung von Anilin auf das Chlorpropylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols.

10 g Propylantipyrinchlorid wurden mit 4 g Anilin (je 1 Molekül) im Ölbad auf 200° 2 Stunden lang erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde weiter behandelt wie bei dem Gunkel'schen Anilinopyrazol. Es resultierte schliesslich ein Körper, der genau denselben Schmelzpunkt 120° wie das -5-Anilinopyrazol besass, mit dessen andern Eigenschaften er auch übereinstimmte.

Das daraus dargestellte Jodmethylat wies ebenfalls den Schmelzpunkt 174° auf, also den des Jodmethylats des Anilinopyrazols.

Die Jodbestimmung ergab folgende Zahlen:

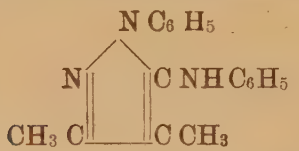
| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| J = 32,48 % | 32,14 % |

Aus diesen Versuchen geht also unzweifelhaft hervor, dass das in 2 Stellung befindliche Alkyl bei höheren Temperaturen abgespalten sein muss, da es sonst unerklärlich wäre, dass Pyrazolone, die ganz verschiedene an den Stickstoff gebundene Alkyle besitzen, beim Behandeln mit Anilin immer denselben Körper, das Anilinopyrazol, geben.

Um das Alkyl an Sticktoff gebunden zu erhalten, muss man das Anilin eben bei Temperaturen, die unterhalb 200° liegen, einwirken lassen; dann gelangt man allerdings, wie sich weiter unten ergeben wird, zu einem Körper, der die Konstitution, wie sie dem Anilinpyrazol von Gunkel zugeschrieben wurde, besitzt.

Im Anschluss an diese Untersuchung habe ich auch einige weitere -5-Anilinopyrazole dargestellt, die ich hier kurz beschreibe:

1-Phenyl-3, 4-methyl-5-anilinopyrazol.




Als Ausgangsmaterial für diese Verbindung diente, entsprechend dem Antipyrinchlorid, das von A. Michaelis und U. Voss[1] zuerst dargestellte Chlormethylat des 1-Phenyl-3, 4-dimethyl-5-chlorpyrazols.[2] Auf dieses liess ich ein Molekül Anilin bei 200° in derselben Weise einwirken wie beim Anilinopyrazol beschrieben. Bei Zusatz von Natronlauge zu der salzsauren Lösung des Reaktionsproduktes scheidet sich dann eine feste zähe Masse aus, die mit wenig Äther abgesaugt und durch Kochen mit verdünntem Alkohol und Tierkohle entfärbt wurde. Aus dem Filtrat krystallisiert der Körper in kleinen weissen Schüppchen, aus Ligroin in feinen

1) Inaug.-Diss. Rostock, 1901.

2) L. Knorr und A. Planck: Ber. 17, 2050; 28, 713; 28, 3203; Ann. 238, 162.

Nädelchen, die bei 134° schmelzen und sich unzersetzt destillieren lassen, ferner sich in Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther, Ligroin, Eisessig lösen, in Wasser unlöslich sind.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

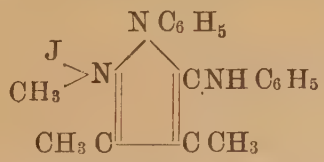
0,1306 g Substanz ergaben 0,3722 g $CO_2$ und 0,0802 g $H_2O$.

Stickstoffbestimmung.

0,153 g Substanz ergaben 21 ccm N bei 20° und 763 mm Druck.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 77,56 % | 77,74 % |
| H = 6,44 „ | 6,87 „ |
| N = 15,97 „ | 15,77 „ |

Jodmethylat des 1-Phenyl-3, 4-dimethyl-5-anilinopyrazols




Jodmethyl lagert sich leicht beim Erhitzen an das Anilinopyrazol an. Dies geschieht am besten durch Erhitzen auf 110° ca. 4 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr

Der rötliche Rohrinhalt wird in ganz wenig absolutem Alkohol gelöst und die Lösung unter Umrühren in wasserfreiem Äther gegossen. Dabei scheidet sich ein Krystallbrei ab, der abgepresst und aus Wasser umkrystallisiert wird. Das Jodmethylat stellt weisse Nadeln dar, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten und bei 110° schmelzen.

Krystallwasserbestimmung.

0,1832 g Substanz ergaben nach sechstündigem Trocknen bei 110° einen Verlust von 0,0076 g $H_2O$.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| $H_2O = 4,25\ \% = 1$ Mol. | 4,14 %. |

Jodbestimmung.

0,1362g Substanz ergaben nach Carius 0,0750 g Ag J.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| J = 30,02 % | 29,75 %. |

## Einwirkung von Salpetersäure auf das 1-Phenyl-3, 4-dimethyl-5-anilinopyrazol.

Während bei der Behandlung des 1-Phenyl-3-methyl-5-anilinopyrazols mit konzentrierter Salpetersäure zwei verschiedene Nitroverbindungen erhalten wurden, von denen die eine in Alkohol löslich, die andere darin unlöslich war, liefert das auch in 4 Stellung methylierte Anilinopyrazol beim Nitrieren nur einen in Alkohol löslichen Körper, dessen Analysen zur Formel einer Trinitroverbindung führten.

Die Nitrierung geschah nach drei verschiedenen Methoden. Die Endprodukte waren nur in ihrer Färbung von einander verschieden

I. Methode.

In 50 ccm konzentrierte Salpetersäure wurden allmählich 2,5 g des 4-Methyl-5-anilinopyrazols eingetragen, das sich darin unter Erwärmen mit dunkelroter Farbe löste. Die Lösung wurde in viel Wasser gegossen, wobei sich ein voluminöser, dunkelgelber Niederschlag abschied, der abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und

getrocknet wurde. Derselbe löste sich völlig in Alkohol, Eisessig, Chloroform, Essigäther, Äther, fiel aber immer aus allen Lösungsmitteln nicht krystallisiert aus.

Als beste Reinigungsmethode erwies sich das Lösen in Petroläther, Ligroin oder Toluol und das Abdestillieren des Lösungsmittels. Der Verdunstungsrückstand wurde dann wiederholt in dieser Weise behandelt.

In Wasser löst sich der Nitrokörper gar nicht, hingegen fast ganz in konzentrierter Salzsäure, auf Zusatz von Wasser oder von Natronlauge wieder flockig ausfallend. In letzterer ist er wiederum mit dunkelroter Farbe löslich und scheidet sich auf Säurezusatz wieder aus.

II. Methode.

Das Anilinopyrazol wurde in Eisessig gelöst, die Lösung unter Kühlung in rauchende Salpetersäure gegossen und dann weiter nach Methode I behandelt. Dieses Reaktionsprodukt sah hellgelb aus und wurde gereinigt durch Schütteln mit wenig konzentrierter Salzsäure, Auswaschen mit verdünnter Salzsäure und schliesslich mit Wasser.

III. Methode.

Als Nitriergemisch dienten gleiche Teile rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure. Im übrigen wurde wie vorher angegeben verfahren. Dieses Endprodukt besass die hellste Färbung.

Der Schmelzpunkt liess sich nicht genau feststellen, da sich der Körper sehr leicht zersetzt; die Zersetzung beginnt bei ca. 50 ° und ist bei 75 ° vollendet.

Aus den ausgeführten Bestimmungen ergab sich für die Verbindung die Zusammensetzung $C_{17}H_{14}N_6O_6$,

d. h. ein Trinitroderivat des 1-Phenyl-3, 4-methyl-5-anilinopyrazols.

Stickstoffbestimmung.

0,1520 g Substanz ergaben 27,75 ccm N bei 20° und 761 mm Druck.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

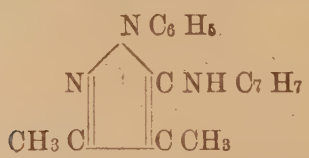
0,1656 g Substanz ergaben 0,3130 g $CO_2$ und 0,0550 g $H_2O$.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 51,26 % | 51,54 % |
| H = 3,52 „ | 3,72 „ |
| N = 21,10 „ | 20,92 „ |
| O = 24,12 „ | 24,12 „ . |

Von höheren Homologen des Anilins wurden noch o- und p-Toluidin, sowie Pseudocumidin mit dem Chlormethylat des 1-Phenyl-3, 4-dimethyl-5-chlorpyrazols in Reaktion gebracht.

Die Darstellung erfolgte überall durch ca. 2stündiges Erhitzen auf 200° im Ölbade und auch sonst nach den beim gewöhnlichen Anilinopyrazol beschriebenen Verfahren. Das Pseudocumidin liess ich ausser auf das 4-Methyl-Antipyrinchlorid noch auf das gewöhnliche Antipyrinchlorid einwirken.

1-Phenyl-3, 4-dimethyl-5-p. toluidinopyrazol.




Gleiche Moleküle p-Toluidin und Methyl-Antipyrinchlorid ergaben als Endprodukt diesen Körper in gelben

Krystallen, die zur Reinigung mit verdünnter Essigsäure, in der sich nur Spuren lösten, und mit Wasser gewaschen wurden.

Aus verdünntem Alkohol krystallisiert das p-Toluidinopyrazol dann in weissen, seidenglänzenden Nädelchen, die bei 118—119° schmelzen, sich in Alkohol, Äther, Chloroform, Toluol, Benzol lösen, dagegen in Wasser unlöslich sind.

Stickstoffbestimmung.

0,123 g Substanz ergaben 15,6 ccm N bei 14° und 756 mm Druck.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| N = 15,16 % | 14,84 %. |

1-Phenyl-3, 4-dimethyl-5-o. toluidinopyrazol.

Diese o-Tolylverbindung lässt sich bei weitem nicht so leicht und in so guter Ausbeute wie die vorhergehende Paraverbindung herstellen. Es bildet sich nebenbei sehr viel Chlorpyrazol.

Zur Entfernung desselben wurde die salzsaure Lösung mehrere Male ausgeäthert und aus ersterer das Toluidinopyrazol mit Natronlauge als bräunliche Masse ausgefällt. Das dieser noch anhaftende Toluidin wurde durch Digerieren mit verdünnter Essigsäure entfernt.

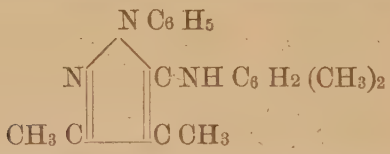
Die Orthoverbindung bildet aus Alkohol umkrystallisierte weisse Schüppchen vom Schmp. 139°, die leicht an der Luft violette Färbung annehmen.

Stickstoffbestimmung.

0,1027 g Substanz ergaben 13 ccm N bei 15° und 763 mm Druck.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| N = 15,16 % | 14,89 %. |

1-Phenyl-3, 4-dimethyl-5-pseudocumidinopyrazol.




Zur Herstellung dieser Verbindung dienten ebenfalls gleiche Moleküle von Pseudocumidin und 4-Methyl-Antipyrinchlorid.

Anfangs ist das Präparat dickölig, wird aber nach zweitägigem Stehen fest.

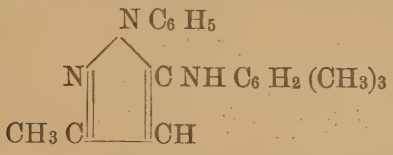
Die bräunliche Krystallmasse, durch Behandeln mit verdünnter Essigsäure von noch anhaftendem Pseudocumidin befreit, wird aus wenig verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 168°.

Stickstoffbestimmung.

0,0998 g Substanz ergaben 11,7 ccm N bei 16° und 763 mm Druck.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| N = 14,05 % | 13,72 %. |

1-Phenyl-3-methyl-5-pseudocumidinopyrazol.



Dieser dem vorigen entsprechende Körper wurde in derselben Weise wie dieser gewonnen, indem das gewöhnliche Antipyrinchlorid mit Pseudocumidin erhitzt wurde. Die Verbindung ist im Gegensatze zu der vorhergehenden von Anfang an krystallienisch und besitzt den verhältnismässig sehr niedrigen Schmelzpunkt von 88 ° gegenüber den anderen Amidoderivaten; sie löst sich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol Toluol und ist nur sehr wenig löslich in verdünnter Essigsäure, unlöslich in Wasser.

Stickstoffbestimmung.

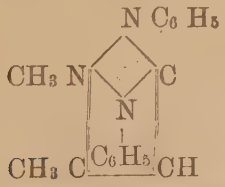
0,1002 g Substanz ergaben 12,5 ccm. N bei 14 ° und 757 mm Druck.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| N = 14,74 % | 14,62 % |

## Anilopyrin und Derivate.

1-Phenyl-2, 3-dimethyl-2, 5-anilopyrazol.

Anilopyrin.



1 Molekül Antipyrinchlorid wurde mit 2 Molekülen Anilin zwei Stunden lang auf eine Temperatur von 125 ° im Paraffinbad in einem offenen Rundkolben erhitzt;

wendet man 1 Mol. Anilin an, so vollzieht sich die Reaktion ebenfalls und zwar unter Entwicklung von Salzsäuregas.

Nach dem Abkühlen wurde die gelbliche, dick-ölige Masse in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt, wobei sich das Anilopyrin als Öl abschied, das im Schütteltrichter mit Äther aufgenommen wurde. Nach Entfernung des Äthers wurde der Rückstand, um etwa entstandenes Chlorpyrazol, sowie freies Anilin zu entfernen, der Wasserdampfdestillation unterworfen. Diese Trennungsmethode erwies sich als die beste, da das Anilopyrin mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist. Das nach der Destillation hinterbleibende ölige Produkt wurde ausgeäthert und der Äther abgedunstet. Nach längerem Stehen im Vakuumexsikkator wird das Anilopyrazol fest, oder noch in kürzerer Zeit, wenn man es nach Abkühlung durch eine Kältemischung mit etwas Äther verreibt.

Die Darstellung des Anilopyrins gelingt auch schon beim Erhitzen der genannten Substanzen im Wasserbade auf 90—100 °, doch ist die Ausbeute geringer, als nach dem zuerst angegebenen Verfahren, welches ca. 75 % Ausbeute der Theorie ergiebt. Es gelang nicht, das Anilopyrin gross krystallinisch zu erhalten: es kommt aus allen Lösungsmitteln wieder ölig heraus und erstarrt später.

Auch der Versuch, es durch Fällen seines Pikrates mit Natronlauge in gut ausgebildten Krystallen zu bekommen, verlief negativ.

Das zur Schmelzpunktbestimmung wie zu den Analysen verwandte Material wurde hergestellt durch

mehrmaliges Aufnehmen mit Petroläther und Abdestillieren des letzteren; die dann erstarrte Substanz wurde längere Zeit auf dem Tonteller im Vakuumexsikkator getrocknet. Zerrieben stellt das Anilopyrin eine gelblich-weisse, pulvrige Masse dar, die bei 58 ° schmilzt. Es löst sich leicht in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform, Toluol, Ligroïn, Essigäther, schwerer in Wasser: eine Löslichkeitsbestimmung ergab, dass sich 1 Teil Anilopyrin in 300 Teilen Wasser von 15 ° löst. Aus der wässrigen Lösung fällt es auf Zusatz von Natronlauge wieder milchig aus. Das Anilopyrin ist eine starke Base, die sofort rotes Lakmuspapier intensiv bläut. Fehling'sche Lösung und Silbernitratlösung werden durch dasselbe beim Erwärmen reduziert.

Das Anilopyrin bildet ausgezeichnete krystallisierende Salze mit Ausnahme des salzsauren, das an der Luft sofort zerfliesst, und des phosphorsauren wie schwefelsauren, die beide ölig hinterbleiben.

Mit Jodmethyl vereinigt sich das Anilopyrin momentan unter starker Wärmeentwicklung (eine Eigenschaft, die auch den Thiopyrinen zukommt).

Die Base entwickelt beim Erhitzen mit Salmiak im Probierrohre Ammoniak, sofort kenntlich am Geruch wie durch starke Bläuung eines darüber gehaltenen roten Lakmuspapierstreifens.

Das Anilopyrin lässt sich auch im luftverdünnten Raum destillieren, wobei dasselbe teilweise unzersetzt bei 240—250 ° unter 20 mm Druck als rötlich-gelbes Öl übergeht. Dieses wurde zu seiner Identifizierung mit Jodmethyl behandelt. Der hierdurch erhaltene Körper stimmte völlig mit dem Jodmethylat des Anilo-

pyrazols überein. Auch das unzersetzt erhaltene obige Vakuumdestillat zeigte dieselbe stark alkalische wie reduzierende Eigenschaft des Anilopyrins.

Stickstoffbestimmung.

0,1278 g Substanz ergaben 17,6 ccm N bei 22° und 769 mm Druck.

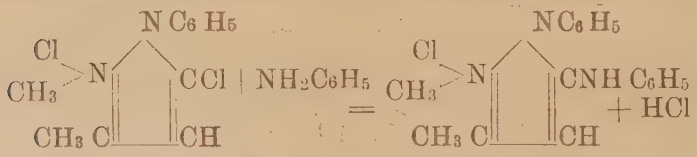
Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1560 g Substanz ergaben 0,4421 g $CO_2$ und 0,0958 g $H_2O$

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 77,56 % | 77,29 % |
| H = 6,44 % | 6,86 % |
| N = 15,97 % | 15,79 %. |

Das Anilopyrin ist nach den Untersuchungen von Herrn Professor Dr. Kobert, für deren Ausführung ich mir an dieser Stelle ergebenst zu danken gestatte, für Kalt- und Warmblüter erheblich giftig und tötet unter Erregung des Zentralnervensystems mit folgender Lähmung bei Fröschen und unter primärer Lähmung bei Warmblütern. Blutgift ist es nicht oder wenigstens kaum

Die Bildung des Anilopyrins erfolgt augenscheinlich in der Weise, dass das in 5-Stellen gebundene Chloratom des Antipyrinchlorides durch den Anilinrest NH $C_6H_5$ ersetzt wird, sodass das salzsaure Anilopyrin entsteht, aus dem dann durch Alkali die freie Base abgeschieden wird:




Diese Beweglichkeit des 5-Chloratoms des Antipyrinchlorids ist sehr bemerkenswert da das Chloratom in dem 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol sehr fest gebunden ist.

### Platindoppelsalz des Anilopyrins.

$(C_{17}H_{17}N_3 . HCl)_2 Pt Cl_4$.

Die verdünnt salzsaure Lösung des Anilopyrins wurde mit Platinchloridlösung versetzt, bis kein Niederschlag mehr erfolgte, unter Vermeidung eines Überschusses von Platinchlorid. Der gebildete gelbe Niederschlag wurde auf dem Tonteller abgepresst, mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und aus Alkohol dem etwas konzentrierte Salzsäure zugesetzt war, umkrystallisiert. Gelblich-rote Krystalle vom Schmelzpunkte 203°, identisch mit dem Platindoppelsalz des Chlormethylates des 1-Phenyl-3-methyl-5-anilinopyrazols, wie besondere, vergleichende Versuche ergaben. Das Salz ist wasserfrei.

Platinbestimmung.

0,2736 g Substanz ergaben nach dem Glühen 0,0572 g Pt.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| Pt = 20,83 % | 20,91 %. |

### Goldsalz des Anilopyrins.

$(C_{17}H_{17}N_3 . HCl) Au Cl_3$.

Die Lösung der Base in verdünnter Salzsäure wurde mit Goldchloridlösung versetzt. Hierbei scheidet sich das Salz bald harzartig rot aus und wird erst nach längerer Zeit fest. Es stellt aus Alkohol umkrystallisiert feine, glänzende gelbrote Nädelchen dar, die bei 125° schmelzen.

Goldbestimmung.

0,1516 g Substanz ergaben nach dem Glühen 0,0491 g Au.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| Au = 32,67 % | 32,39 %. |

### Pikrat des Anilopyrins.

$(C_{17}\,H_{17}\,N_3)\,.\,(C_6\,H_2\,[NO_2]_3\,OH)$

Fügt man zur alkoholischen Lösung der Base eine kalt-gesättigte Pikrinsäurelösung, so schiessen sofort gelbe, spiessige Krystalle an, die, mit Äther ausgewaschen, oftmals aus Alkohol umkrystallisiert werden mussten, um sie analysenrein zu erhalten.

Das Pikrat, welches bei 170° schmilzt, ist nur sehr wenig löslich in Wasser und Äther, leichter in Alkohol.

Stickstoffbestimmung.

0,1066 g Substanz ergaben 16 ccm N bei 20° und 761 mm Druck.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| N = 17,08 % | 17,20 %. |

### Chromat des Anilopyrins.

$(C_{17}\,H_{17}\,N_3)_2\,H_2\,Cr_2\,O_7$

Ich erhielt das Salz, indem ich die Lösung des Anilopyrins in verdünnter Essigsäure mit einer wässrigen Lösung von Kaliumbichromat versetzte, wobei ein schmutzig-gelber Niederschlag erfolgte, den ich absaugte und aus Alkohol umkrystallisierte. Ich musste das Chromat zur Reindarstellung sehr oft umkrystallisieren bezw. eine alkoholische Lösung desselben mit trocknem Äther fällen.

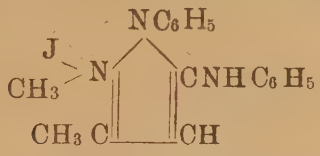
So gewonnen, bildet es kleine hellbräunlich Schüppchen vom Schmelzpunkt 185°, wobei Zersetzung erfolgt.

Chrombestimmung.

0,1102 g Substanz ergaben nach dem Glühen 0,0223 g $Cr_2O_3$.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| Cr = 13,98 % | 13,85 %. |

Jodwasserstoffsaures Salz des Anilopyrins.



Dieses durch grosses Krystallisationsvermögen ausgezeichnete Salz erhält man leicht durch Zusatz von konzentrierter Jodkaliumlösung zu der salzsauren Lösung des Anilopyrins. Es scheidet sich sofort, meistens als krystallinischer Niederschlag, seltener als Öl, aus, das beim Berühren mit dem Glasstab erstarrt. Aus heissem Wasser lässt es sich leicht umkrystallisieren und bildet dicke weisse, glänzende Krystalle, schmilzt bei 174° und ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem viel leichter löslich, leicht löslich in Alkohol. Es ist identisch mit dem Jodmethylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-anilinopyrazols.

Jodbestimmung.

Trotz wiederholten Umkrystallisierens wurde immer etwas zu wenig Jod gefunden.

0,2554 g Substanz ergaben 0,1516 g AgJ.

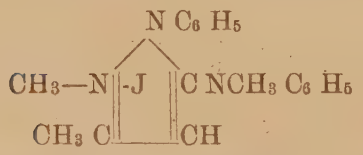
| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| J = 32,48 % | 32,07 %. |

### Carbonat des Anilopyrins.

In fester Form gelang die Herstellung des Carbonats, im Gegensatz zu dem Iminopyrincarbonat,[1] nicht, indes tritt, wenn man in das in Wasser suspendierte Anilopyrin, das sich in diesem sehr schwer löst, einige Zeit Kohlensäure einleitet, klare Lösung ein, die, auf dem Wasserbade ganz eingeengt, ein nicht fest werdendes Öl hinterlässt, das mit Säuren aufbraust. Die salzsaure Lösung dieses Öls gibt mit Jodkaliumlösung wiederum das jodwasserstoffsaure Salz des Anilopyrins.

Auch in der Benzollösung des Anilopyrins ruft Kohlensäure keinen Niederschlag hervor, sodass die Isolierung des festen Carbonats nicht möglich war.

### Jodmethylat des Anilopyrins.




Die Anlagerung des Jodmethyls erfolgt genau in derselben Weise wie bei dem Thiopyrin.

Schon beim Zusammenbringen gleicher Moleküle des Anilopyrazols mit Jodmethyl, letzteres in kleinem Überschusse, tritt sofort eine starke Erwärmung ein, wobei die rötliche Lösung nach Verdunsten des überschüssigen Jodmethyls zu einem weissen Krystallbrei erstarrt. Zweckmässiger löst man das Anilopyrin in wenig Alkohol, fügt Jodmethyl in grossem Überschuss hinzu, erhitzt kurze Zeit im Rückflusskühler und ver-

1) Fr. Stolz, Ber. 3282.

dampft zum Trockne. Die Krystallmasse wird dann zur weiteren Reinigung in wenig Alkohol gelöst und das Jodmethylat aus dieser Lösung durch Fällung mit wasserfreiem Äther nicht ganz rein erhalten. Erst nach sehr häufigem Umkrystallisieren aus Alkohol war die Substanz rein. Es scheint, dass das Jodmethylat sehr leicht, besonders bei Luftzutritt, ebenso wie das Jodmethylat des Gunkelschen Anilinopyrazols, Jod verliert, da sehr oft ausgeführte Bestimmungen immer einen etwas zu geringen Jodgehalt ergaben. Auch bei dem entsprechenden Jodäthylat bezw. -propylat ist dies der Fall, wenn auch dort die Differenz nicht so gross ist.

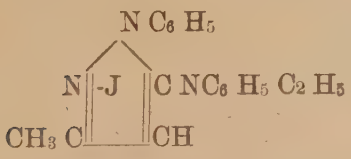
Das reine Jodmethylat stellt schöne, wasserhelle Krystalle dar, die den Schmelzpunkt 194° besitzen, unlöslich in trockenem Äther, löslich in Alkohol und Wasser sind.

Jodbestimmung.

0,1832 g Substanz ergaben 0,1048 g Ag J.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| J = 31,36 % | 30,91 %. |

Jodäthylat des Anilopyrins.




Während sich das Jodmethyl schon in der Kälte mit dem Anilopyrin verbindet, erfolgt die Bildung des Jodäthylats erst beim Erwärmen, zu welchem Zwecke gleiche Moleküle der Base und Jodäthyl ca. 3—4

Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt wurden. Das Reaktionsprodukt wurde in wenig absolutem Alkohol gelöst und die Lösung dann unter Umrühren in wasserfreien Äther gegossen. Hierbei schied sich das Jodäthylat sofort als dicker Krystallbrei ab, der auf dem Büchner schen Trichter abgesaugt und zur Reinigung mit trocknem Äther mehrmals ausgewaschen wurde.

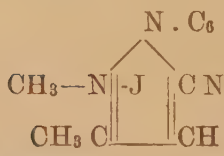
Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bildet das Jodäthylat schöne grosse, messbare Krystalle, die den Schmelzpunkt 184—185° besitzen. Löslich sind dieselben in Alkohol, Wasser, Chloroform, sehr wenig löslich in Petroläther, Ligroin, unlöslich in Äther.

Jodbestimmung.

0,2120 g Substanz ergaben 0,1174 g Ag J.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| J = 30,31 % | 29,93 %. |

Jodpropylat des Anilopyrazols.



Die Anlagerung von Propyljodid an das Anilopyrin ist erst nach längerem Erhitzen eine vollständige. Die Darstellung erfolgte ganz analog der des vorher beschriebenen Jodäthylats. Das Jodpropylat zeichnet sich ebenfalls durch grosses Krystallisationsvermögen aus. Es bildet, aus alkoholischer Lösung gewonnen, grosse wasserhelle Krystalle, die bei 134° schmelzen, von denselben physikalischen Eigenschaften wie das Methylat und Äthylat.

Jodbestimmung.

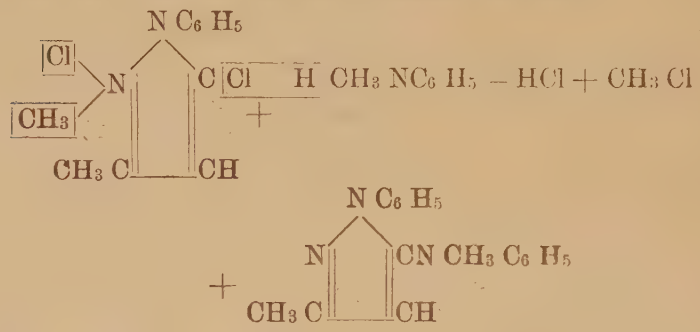
0,1618 g Substanz ergaben 0,0870 g Ag J.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| J = 29,33 % | 29,06 %. |

Pseudoanilopyrin oder
1-Phenyl-3-methyl-5-methylanilinopyrazol.

Der Körper wird genau entsprechend der Darstellungsweise des Gunkelschen Anilinopyrazols erhalten, indem man gleiche Moleküle Antipyrinchlorid und Monomethylanilin auf 200° im Ölbade etwa 2 Stunden erhitzt, das Gemisch nach dem Erkalten in verdünnter Salzsäure löst, dann die Base mit Natronlauge fällt und ausäthert. Der Rückstand bildet ein dickes Öl, das, auf die Tonscheiben gebracht, sehr bald krystallinisch wird. Die Masse wird dann mit wenig Äther auf dem Saugfilter nachgewaschen und schliesslich aus Alkohol umkrystallisiert. Es bildet helle Nädelchen vom Schmelzpunkt 88,5°. Das Methylanilinopyrazol löst sich leicht in Alkohol, Äther, Ligroin, Petroläther, ferner in verdünnter und konzentrierter Salzsäure, wird aber aus dieser Lösung schon durch Zusatz von viel Wasser wieder ausgeschieden, ist also eine nur schwache Base. Auch in Wasser ist es etwas löslich, Die Verbindung bildet ein sehr schön krystallisiertes Platinsalz und vereinigt sich auch mit Jodmethyl.

Im Gegensatz zu dem von Michaelis[1] und Gunkel beschriebenen Anilinopyrazol ist das Methylanilinopyrazol schon bei einer Temperatur von 125° darstellbar, wenn auch nicht in so guter Ausbeute. Jedenfalls ist dabei ganz deutlich die Abspaltung von Chlormethyl durch Flammenreaktion wahrnehmbar, so dass die Reaktion nach der Gleichung verläuft:




Kohlenwasserstoffbestimmung.

I. 0,1693 g Substanz ergaben 0,4820 g $CO_2$ und 0,1055 g $H_2O$.

II. 0,1509 g Substanz ergaben 0,4277 g $CO_2$ und 0,0911 g $H_2O$.

| Berechnet: | Gefunden: | |
|---|---|---|
| | I. | II. |
| C = 77,56 % | 77,65 % | 77,30 % |
| H = 6,46 % | 6,97 % | 6,75 %. |

Stickstoffbestimmung.

0,1030 g Substanz ergaben 14,8 ccm N bei 22° und 759 mm Druck.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| N = 15,97 % | 16,25 %. |

1) Ber. 34, 723 (1901.)

Platindoppelsalz des Methylanilinopyrazols.

$(C_{17}H_{17}N_3HCl)_2PtCl_4$.

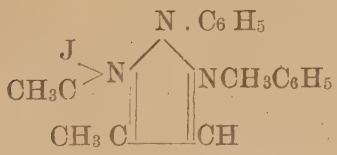
Zur alkoholischen Lösung des Methylanilinopyrazols, die etwas konzentrierte Salzsäure enthielt, fügte ich Platinchloridlösung. Nach kurzer Zeit trübt sich die Flüssigkeit, und das Salz krystallisiert in feinen goldgelben Nädelchen, die, öfters aus Alkohol umkrystallisiert, bei 208—212° unter Zersetzung schmelzen.

Platinbestimmung.

0,1518 g Substanz ergaben nach dem Glühen 0,0316 g Pt.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| Pt = 20,83 % | 20,91 %. |

Jodmethylat des Methylanilinopyrazols.




Gleiche Moleküle des Methylanilinopyrazols wurden mit Jodmethyl vier Stunden im Einschmelzrohr auf 110—115° erhitzt. Der feste Rohrinhalt wurde in Alkohol gelöst und mit wasserfreiem Äther gefällt. Die abgesaugten Krystalle wurden aus Alkohol umkrystallisiert. Dieses Jodmethylat erwies sich seinem Schmelzpunkt und seinen übrigen Eigenschaften nach als völlig identisch mit dem des Anilopyrins. Beim Erhitzen spaltet es Jodmethyl ab, indem Methylanilopyrazol zurückbleibt. Dieses entsteht daher noch

nach einer ganz andern Methode wie oben angegeben, indem man das Jodmethylat des Anilopyrins der Destillation unterwirft. Es ist daher mit dem Anilopyrin isomer und wird auch als Pseudoanilopyrin bezeichnet.

Während das von Gunkel dargestellte Jodmethylat des Anilinopyrazols beim Erhitzen sich genau so verhält wie die Jodalkylate[1] des Antipyrins, die beim Erhitzen in Antipyrin und Jodalkyl zerfallen, indem sich das Jodalkyl in derselben Weise wieder abspaltet, wie es sich angelagert hat, d. h. indem entsprechend unter Jodmethylabspaltung reines Anilinopyrazol zurückerhalten wird, tritt hier beim Anilopyrazol deutlich die Analogie mit den Thiopyrinjodmethylat zu Tage.

Wie dieses beim Erhitzen nicht Jodmethyl und Thiopyrin liefert, sondern nach dem Abspalten des an Stickstoff gebundenen Jodmethyls das Isomere des Thiopyrins, das Pseudo-Thiopyrin, so spaltet sich auch hier Jodmethyl, das sich an den in 2-Stellung befindlichen Stickstoff angelagert hatte, ab, und es resultiert das Isomere des Anilopyrazols, das Pseudo-Anilopyrazol, das mit dem vorher beschriebenen 1-Phenyl-3-methyl-5-methylanilinopyrazol identisch war.

Zur Darstellung des Pseudo-Anilinopyrins nach dieser Methode verfuhr ich in der Weise, dass ich das fein gepulverte Jodmethylat des Anilopyrins der Destillation im luftverdünnten Raum unterzog. Bei 220—230° geht unter einem Druck von 20 mm ein klares, gelbes Öl über, das bald krystallinisch erstarrt; am Nachlassen des Drucks ist deutlich die Abspaltung des Jodmethyls zu

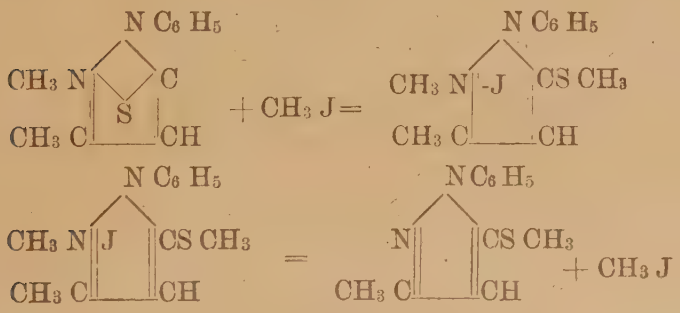
1) Anm. 293, 6.

erkennen. Dies fest gewordene Destillat wurde dann zur Reinigung noch einmal der Vakuumdestillation unterworfen und später öfters aus Alkohol umkrystallisiert. Die Krystalle zeigten den Schmelzpunkt 88,5°, also den des bereits erwähnten 1-Phenyl-3-methyl-5-methylanilinopyrazols. Ebenso zeigte eine Stickstoffbestimmung Übereinstimmung.

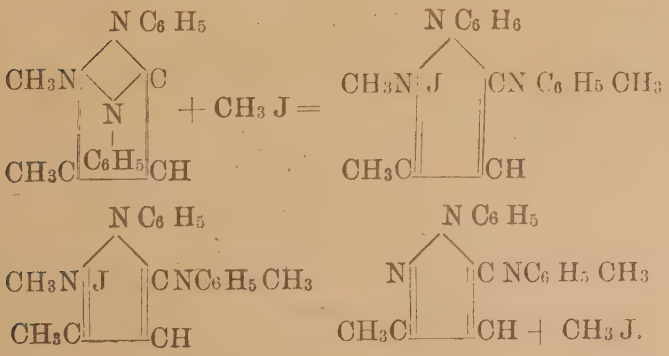
Zum weiteren Identitätsnachweis stellte ich auch noch das Platindoppelsalz des Pseudoanilopyrins dar, das ebenfalls denselben Schmelzpunkt zeigte wie das des Methylanilinopyrazols.

Folgende Strukturgleichungen sollen die Analogie des Anilopyrins mit dem Thiopyrin veranschaulichen:

I. Thiopyrin.




II. Anilopyrin.



Stickstoffbestimmung des Pseudo-Anilopyrins.

0,1164 g Substanz ergaben 17 ccm N bei 22° und 752 mm Druck.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| N = 15,97 % | 16,37 %. |

Die entsprechende Äthylverbindung konnte ich leider nicht erhalten, weder durch Einwirkung von Monoäthylanilin auf Antipyrinchlorid noch durch trockne Destillation des Jodäthylats des Anilopyrins.

## Umwandlung von Anilopyrin in Anilinopyrazol und umgekehrt.

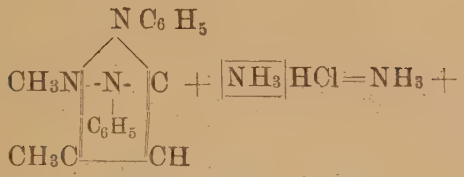
Erhitzt man das Anilopyrazol mit Chlorammonium längere Zeit im Probierrohre, so macht sich alsbald Ammoniakgeruch bemerkbar.

Nachdem man das überschüssige Chlorammonium durch mehrmaliges Extrahieren mit Wasser entfernt hat, verbleibt eine weisse Substanz, die, aus Alkohol umkrystallisiert, das Anilinopyrazol von A. Michaelis[1] und E. Gunkel ist, als solches sowohl durch den Schmelzpunkt von 120° als auch durch sein übriges Verhalten charakterisiert.

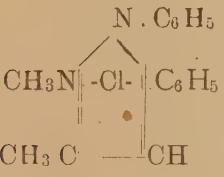
Der chemische Vorgang ist der, dass sich zunächst unter Freiwerden von Ammoniak das salzsaure Salz des Anilopyrazols bildet, welches dann bei weiterem

1) Ber. 34, 723 (1901.)

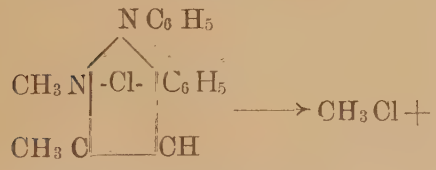
Erhitzen Chlormethyl abgibt und in das Anilinopyrazol übergeht:



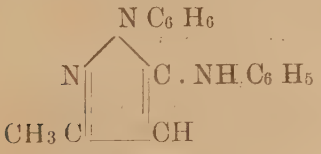
Anilopyrin Schmp. 58°



Salzsaures Anilopyrin.

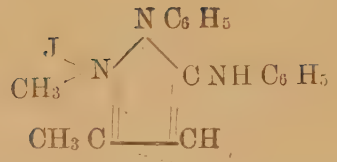


Salzsaures Anilopyrin erhitzt.

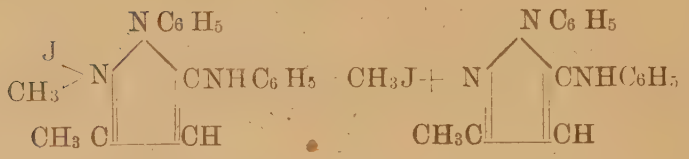


Anilinopyrazol.

Die Umwandlung geht ebenfalls leicht vor sich, wenn man das Anilopyrin in das jodwasserstoffsaure Salz überführt, welches gleichzeitig das Jodmethylat des Anilinopyrazols darstellt und dieses erhitzt. Es spaltet sich dann Jodmethyl ab, und man erhält das freie Anilinopyrazol.

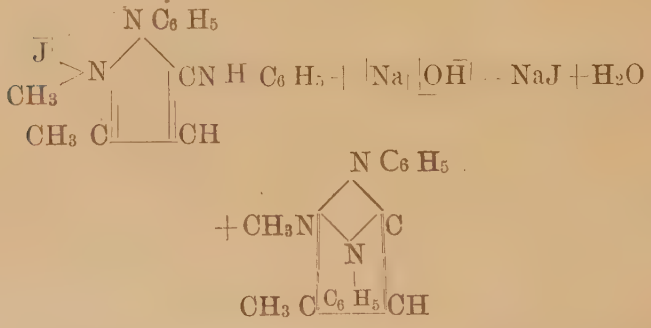


jodwasserstoffsaures Anilopyrin
bezw. Jodmethylat des Anilopyrazols.



Erhitzt.

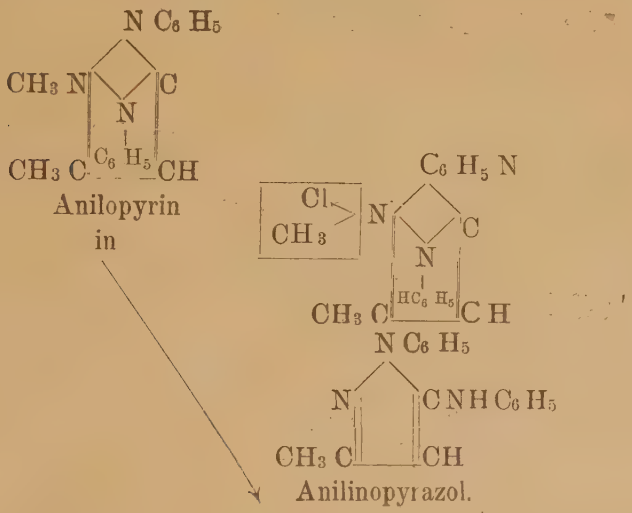
Versetzt man umgekehrt das Jodmethylat des Anilinopyrazols mit Natronlauge und schüttelt dann das Gemisch mit Äther im Scheidetrichter, so erhält man aus der ätherischen Lösung das freie Anilopyrazol nach folgender Formel:



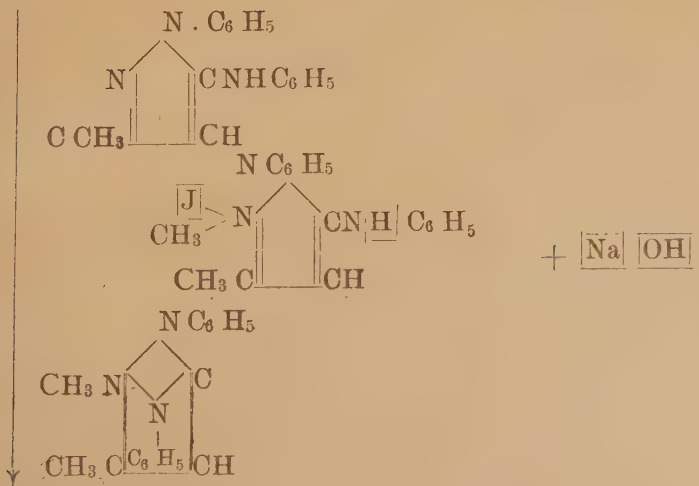
Da das jodwasserstoffsaure Salz des Anilinopyrins gleichzeitig das Jodmethylat des Anilinopyrazols darstellt, so war es erklärlich, dass Natriumcarbonat nicht zersetzend auf dasselbe einwirkte, sondern unverändertes Jodmethylat wieder zurückerhalten wurde. Anders wirkt

hingegen die Natronlauge, die sofort die freieBas leiefert.

Es gelingt daher ganz leicht, diese beiden Anilinderivate in einander überzuführen.

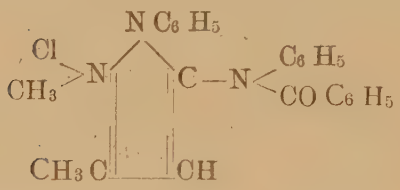



Anilinopyrazol
in




Anilopyrin.

### Chlorbenzoylat des Anilopyrins.



Von Säurechloriden, deren Anlagerung an das Anilopyrin sehr energisch von statten ging, wandte ich Benzoylchlorid und Acetylchlorid an.

Versetzt man die Lösung des Anilopyrins in wasserfreiem Äther oder Benzol mit der berechneten Menge Benzoylchlorid, so erstarrt das Ganze unter starker vorheriger Erwärmung zu einer weissen, krystallinischen Masse, die durch Abwaschen mit wasserfreiem Äther bezw. Benzol gereinigt und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Das gleiche war der Fall wenn das Anilopyrin mit Benzoylchlorid im Wasserbade oder im Druckrohr höher erhitzt wurde.

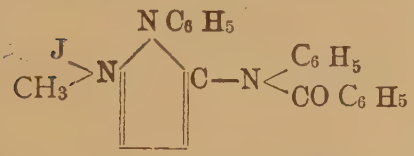
Das Chlorbenzoylat schmilzt bei 214 °, ist unlöslich in wasserfreiem Äther, Benzol etc., löslich in Wasser und Alkohol. Dieses Chlorbenzoylat musste wiederum identisch sein mit dem Chlormethylat des 5-Benzoylanilinopyrazols; letzteres musste daher aus dem Chlorbenzoylat durch Chlormethylabspaltung oder aus dem entsprechenden Jodbenzoylat zu gewinnen sein, was, wie im Folgenden gezeigt wird, ganz glatt von statten ging.

Chlorbestimmung.

0,2620 g Substanz ergaben 0,0882 g Ag Cl.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| Cl = 8,79 % | 8,32 %. |

Jodbenzoylat des Anilopyrins.



Dieser Körper ist aus dem vorigen in der Weise darstellbar, dass man die wässrige Lösung des ersteren mit Jodalkaliumlösung versetzt, wobei das sich zuerst ausscheidende Öl nach längerem Stehen feste Form annimmt. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen des Rückstandes mit Äther resultiert schliesslich das Jodbenzoylat, aus Alkohol umkrystallisiert, in weissen Krystallen, die bei 210° schmelzen und löslich in Alkohol, sowie in Wasser, unlöslich in Äther, Benzol, Toluol sind.

Die Umsetzung mit dem Chlorbenzoylat erfolgt nach der Gleichung:

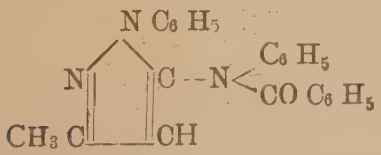
$$C_{24}H_{22}N_3OCl + KJ = C_{24}H_{22}N_3OJ + KCl.$$

Jodbestimmung.

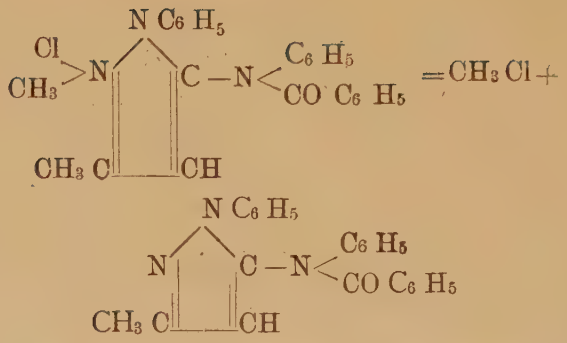
0,2086 g Substanz ergaben 0,0983 g AgJ.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| J = 25,65 % | 25,46 %. |

1-Phenyl-3-methyl-5-benzoylanilinopyrazol.



Die obige Verbindung wird aus dem Chlorbenzoylat durch Abspaltung von Chlormethyl erhalten.



Zu diesem Zwecke unterwarf ich das Chlorbenzoylat der Destillation im luftverdünnten Raum. Schon bei verhältnismässig niedriger Temperatur von 50—60° unter einem Druck von 16 mm geht die Abspaltung vor sich und als Rückstand verbleibt ein schnell erhärtendes Öl, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol sich als völlig halogenfrei erweist und bei 135° schmilzt.

Es ist im Gegensatz zu den beiden vorgenannten Verbindungen unlöslich in Wasser. Die Analyse führte zu der Formel:

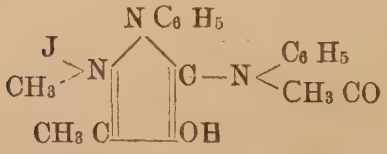
$$C_{23}\,H_{19}\,N_3\,O.$$

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1560 g Substanz ergaben 0,4454 g $CO_2$ und 0,0816 g $H_2O$.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 78,18 % | 77,87 % |
| H = 5,38 % | 5,85 % |

Jodacetylat des Anilopyrins.



Da sich das durch Einwirkung von Acetylchlorid auf das Anilopyrin unter ebenfalls sehr heftiger Reaktion

entstehende Chloracetylat als eine Verbindung erwies, die sofort an der Luft zerfloss, so setzte ich dieselbe mit Jodkaliumlösung in das entsprechendo Jodid um, wobei ebenso wie beim Jodbenzoylat des Anilopyrins verfahren wurde. Indess ist es nötig, das Gemisch einzudampfen, um das Jodacetylat kristallinisch zu bekommen. Es wurde aus Alkohol umkrystallisiert und bildet an der Luft bald gelblich werdende Nadeln, die den Schmelzpunkt 204 ° besitzen, leicht löslich in Alkohol und Wasser sind, unlöslich in Äther, Benzol, Toluol.

Jodbestimmung.

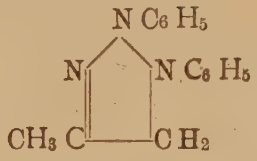
0,2656 g Substanz ergaben 0,1426 g Ag J.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| J = 29,33 % | 29,01 %. |

## Einwirkung von Säurechloriden und von Benzaldehyd auf das 1-Phenyl-3-methyl-5-anilinopyrazol.

Da das 1-Phenyl-3-methyl-5-anilinopyrazol in der NH $C_6H_5$ - Gruppe noch ein an Stickstoff gebundenes Wasserstoffatom enthielt, so schien es nicht unwahrscheinlich, dass durch Ersatz desselben durch Acetyl oder Benzoyl entsprechende Verbindungen zu erhalten seien, von welchen die letztere mit der aus dem Chlorbenzoylat des Anilopyrins gebildeten identisch sein musste. Alle Versuche, solche durch Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid oder Benzoylchlorid zu erhalten, schlugen jedoch fehl. Es wurde immer das angewandte Anilinopyrazol un-

verändert zurückgewonnen. Es ist daher für diese Verbindung auch die Formel



in Betracht zu ziehen.

Dieser letzten Formel entsprechend hätten sich das Anilinopyrazol und die 5-Pyrazolone mit Benzaldehyd kondensieren können. Alle dahin gehenden Versuche schlugen jedoch fehl.

Beim Erhitzen des Anilinopyrazols mit Benzaldehyd im molekularen Verhältnis entstand eine schwach gelbliche klare Flüssigkeit, die beim Erkalten ein dickes Öl bildete, das schliesslich zu einer Krystallmasse erstarrte. Aber der Schmelzpunkt dieser aus Alkohol umkrystallisierten Substanz wies auf das völlig unveränderte Anilinopyrazol hin.

Ein anderer Weg, die gewünschten Verbindungen herzustellen, führte auch nicht zum Ziele.

Ich erhitzte nämlich molekulare Mengen des Anilinopyrazols und Benzaldehyds mit konzentrierter Salzsäure auf 150° ungefähr 12 Stunden im Einschmelzrohr. Der Inhalt des Rohres bestand aus einer harzigen, gelben Masse, die auf Zusatz von Äther pulvrig zerfiel. Alle Versuche, dieses Pulver zu reinigen, schlugen fehl. Dasselbe löste sich ganz leicht in Benzol, Alkohol, Eisessig, war unlöslich in verdünnter Salzsäure, löslich in konzentrierter Salzsäure, aus letzterer mit Natronlauge wieder ausfallend. Die Lösungen zeigten sämtlich eine schöne grünlich-gelbe Fluoreszenz.

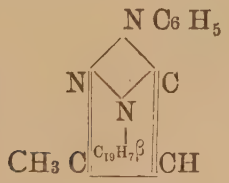
Einwirkung von Diphenylamin auf Antipyrinchlorid.

Die Versuche, ein Diphenylamidopyrazol zu gegewinnen, schlugen fehl. In allen Fällen — es wurde bei den verschiedensten Temperaturen gearbeitet — erhielt ich neben Chlorpyrazol immer unverändertes Diphenylamin in der Hauptmenge zurück.

## Phenylnaphtyliminopyrin und Derivate

1-Phenyl-2, 3-Dimethyl-2, 5-β naphtylopyrazol.

„Phenyl-β-naphtyliminopyrin."




Die Behandlung des Antipyrinchlorids mit β-Naphtylamin erfolgt in derselben Weise wie beim Anilopyrin. Die Reaktionsmasse ist fest, leicht löslich in Wasser und in Alkohol. Die wässrige Lösung wird filtriert, mit Natronlauge versetzt und das Ganze dann solange mit strömendem Wasserdampf destilliert, bis kein Naphtylamin mehr in die Vorlage übergeht, was mehrere Stunden erfordert. Der Destillationsrückstand wird dann mit Äther geschüttelt und aus letzterem die Base als dickes, gelbes Öl isoliert, das durch Reiben mit einem scharfkantigen Glasstab bald fest wird. Beschleunigend hierauf wirkt hier sowohl wie beim Anilopyrin das Vorhandensein von Äther ein.

Das Phenyl-β-naphtyliminopyrin stellt schöne, grünlich-gelbe Krystalle dar, die bei 70° schmelzen und am reinsten aus Äther erhalten werden.

Die wässrige Lösung des Phenyl-β-naphtyliminopyrins reagiert stark alkalisch. Ausser in Wasser und Äther ist das Naphtylopyrin noch in verdünnter Salzsäure, Alkohol, Benzol, Toluol, Chloroform löslich. Bei Atmosphärendruck ist es gleich dem Anilopyrin nicht unzersetzt destillierbar, während es bei der Destillation im Vakuum unzersetzt flüchtig ist. Die Analysen ergaben die Zusammensetzung des Phenyl-β-naphtyliminopyrins zu $C_{21}H_{19}N_3$.

Stickstoffbestimmung.

0,1011 g Substanz ergaben 11,5 ccm N bei 17° und 762 mm Druck.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,0924 g Substanz ergaben 0,2718 g $CO_2$ und 0,0535 g $H_2O$.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 80,51 % | 80,23 % |
| H = 6,07 „ | 6,47 „ |
| N = 13,42 „ | 13,22 „ |

Platindoppelsalz des Phenyl-β-naphtyliminopyrins.

$[C_{21}H_{19}N_3 . HCl]_2 PtCl_4$.

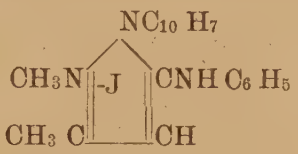
Das Salz erhält man leicht aus der verdünnt salzsauren Lösung des Phenyl-β-naphtyliminopyrins mit Platinchloridlösung als gelbe Krystallmasse, die, abgesaugt und getrocknet, aus Alkohol, der einige Tropfen konz. Salzsäure enthielt, gelbe, feine Nädelchen lieferte, welche den Zersetzungspunkt 157—163° besitzen.

Platinbestimmung.

0,1884 g Substanz ergaben nach dem Glühen 0,0350 g Pt.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| Pt = 18,74 % | 18,52 %. |

Jodwasserstoffsaures Salz des Phenyl-β-naphtyliminopyrins.




Das obige Salz des Phenyl-β-naphtyliminopyrins, welches mit dem Jodmethylat des 5-Naphtylamidopyrazols identisch wäre, wird am besten so dargestellt, dass man zur salzsauren Lösung des Phenyl-β-naphtyliminopyrins eine ziemlich konzentrierte Jodkaliumlösung giebt. Es fällt zunächst ölig aus, wird aber bald krystallinisch und bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, weisse Nadeln, die in Wasser schwer löslich sind und bei 178 ° schmelzen. Durch Fällung mit Natronlauge erhält man aus der wässrigen Lösung des jodwasserstoffsauren Salzes das reine Phenyl-β-naphtyliminopyrin zurück. Die Jodbestimmungen geben leicht einen zu geringen Jodgehalt, namentlich nach sehr häufigem Umkrystallisieren.

Jodbestimmung.

0,2611 g Substanz ergaben 0,1369 g Ag J.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| J = 28,79 % | 28,33 % |

Halogenalkylate des Phenyl-β-naphtyliminopyrins.

Zeichneten sich die Jodalkylate des Anilopyrins durch grosses Krystallisationsvermögen aus, so ist das Gegenteil beim Phenyl-β-naphtyliminopyrin zu bemerken. Selbst nach wochenlangem Stehen verharrten dieselben in ihrer Krystallisationsträgheit. Wohl erfolgt beispielsweise beim Behandeln der Base mit Jodmethyl schon in der Kälte unter Erwärmung des Gefässes Reaktion, doch scheidet sich immer eine harzige Masse ab, die zwar deutlich krystallinisch durchsetzt war, aus der sich aber niemals eine gut krystallisierte Substanz erhalten liess. Ein entsprechendes Verhalten zeigte sich, wenn Jodäthyl angewendet wurde.

Ich versuchte daher aus dem Jodmethylat durch Kochen mit frisch gefälltem Chlorsilber ein krystallisiertes Chlormethylat zu erhalten; indes blieb dieses auch ölig und ebenso war auch das daraus dargestellte Platindoppelsalz nicht krystallisiert zu erhalten.

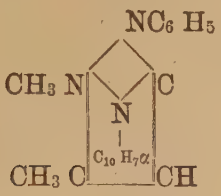
Das vorher erwähnte, nicht rein darzustellende Jodmethylat diente noch zur Ausführung folgenden Versuches.

Wie sich aus dem Jodmethylat des Anilopyrins durch Abspaltung von Jodmethyl das 1-Phenyl-3-methyl-5-methylanilinopyrazol bildet, so sollte analog hier ein 5-Methylnaphtylinopyrazol entstehen.

Zu diesem Zweck wurde das Jodmethylat der Destillation im luftverdünnten Raum unterzogen. Bei sehr hoher Temperatur erst geht ein sehr geringer Teil als Öl über, das leider von demselben harzigen Aussehen wie das Ausgangsprodukt war und nicht analysenrein erhalten werden konnte. Der Destillstionsrückstand bildete eine schwarzbraune, nach zersetztem Antipyrin riechende Masse, die unrein blieb.

1-Phenyl-2, 3-Dimethyl-2, 5-α naphtylopyrazol.

„Phenyl-α-naphtyliminopyrin".




Die α Verbindung wird genau nach der bei der β Verbindung angegebenen Methode gewonnen. Das Phenyl-α-naphtyliminopyrin ist durch noch grössere Krystallisationsfähigkeit sowie durch seine geringere Löslichkeit in Alkohol und Äther gegenüber dem Phenyl-β-naphtyliminopyrin ausgezeichnet. Man erhält deshalb die α Verbindung schon beim Verdunsten des Ätherauszuges der alkalischen Flüssigkeit, die man durch Lösen des Rohproduktes in verdünnter Salzsäure und Zusatz von Alkali erhalten hat, in der Hauptmenge in schönen, grossen Krystallplatten, die man nur mehrere Male aus Alkohol umzuystallisieren braucht. Dieselben besitzen eine etwas dunklere gelbgrüne Farbe als das Phenyl-β-naphtyliminopyrin und schmelzen bei 161—162 °. Aus Alkohol erhält man derbe Nadeln, aus Äther grosse plattenförmige Krystalle.

Die alkoholische Lösung des Phenyl-α-naphtyliminopyrins reagiert ebenfalls stark alkalisch.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1006 g Substanz ergaben 0,2952 g $CO_2$ und 0,0582 $H_2O$.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 80,51 % | 80,27 % |
| H = 6,07 % | 6,47 %. |

Platindoppelsalz des Phenyl-α-naphtyliminopyrins

$[C_{21}H_{19}N_3 . HCl]_2 PtCl_4$.

Das Salz erhält man in schönen rotgelben Krystallen aus der salzsauren Lösung der Base mit Platinchloridlösung. Der zunächst entstehende gelbe Niederschlag wird abfiltriert, getrocknet und aus Salzsäure und Alkohol umkrystallisiert. Das Doppelsalz besitzt kein Krystallwasser, sein Zersetzungspunkt liegt bei 196—200°.

Platinbestimmung.

0,1260 g Substanz ergaben nach dem Glühen 0,0232 g Pt.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| Pt = 18,74 % | 18,41 %. |

Jodwasserstoffsaures Salz des Phenyl-α-naphtyliminopyrins.

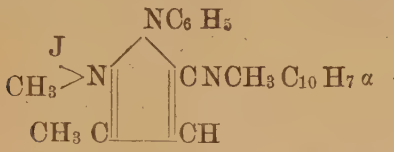
Aus der verdünnten salzsauren Lösung des Phenyl-α-naphtyliminopyrins fällt das Salz auf Zusatz von Jodkaliumlösung als weisser, krystallinischer Niederschlag aus, der abgesaugt und aus Wasser umkrystallisirt wurde. Weisse, an der Luft leicht gelb werdende Krystalle, die bei 220° schmelzen, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

Jodbestimmung.

0,1788 g Substanz ergaben 0,0944 Ag J.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| J = 28,79 % | 28,53 %. |

Jodmethylat des Phenyl-α-naphtyliminopyrins.



Im Gegensatz zu den vergeblichen Versuchen, ein gut krystallisierendes Jodalkylat des Phenyl-β-naphtyliminopyrins zu erhalten, bereitet die α-Verbindung keine Schwierigkeit. Schon in der Kälte geht die Bildung des Jodmethylats beim Zusammenbringen äquimolekularer Mengen von Phenyl-α-naphtyliminopyrin und Jodmethyl vor sich und ist nach ca. zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler beendet. Das in wenig Alkohol gelöste Produkt giesst man unter Umrühren in trocknen Äther, aus dem es sich bald in weissen, krystallinischen Krusten abscheidet, von denen man abfiltriert. Der Rückstand wird mit Äther abgewaschen, getrocknet und am besten aus Wasser umkrystallisiert. Es entstehen daraus feine, weissglänzende Nädelchen, die ein Molekül Krystallwasser enthalten und bei 210° schmelzen.

Die Analysen führten zu der Formel:

$$C_{22}H_{22}N_3J + H_2O$$

Krystallwasserbestimmung.

0,2111 g Substanz ergaben nach sechsstündigem Trocknen bei 110° einen Verlust von 0,0088 g $H_2O$.

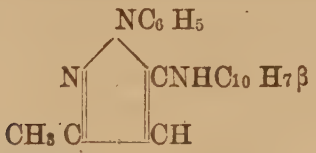
| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| $H_2O = 3{,}80\,\%$ = 1 Mol. | 4,16 %. |

Jodbestimmung.

0,1584 g Substanz ergaben 0,0780 g AgJ.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| $J = 26{,}84\,\%$ | 26,61 %. |

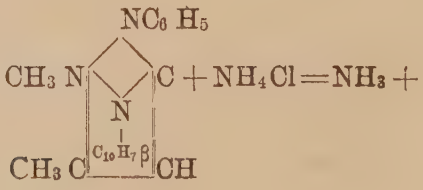
1-Phenyl-3-methyl-5-β naphtylinopyrazol.

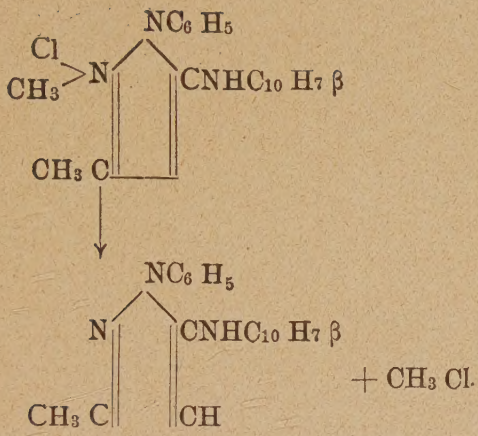



Das Verhalten des Anilopyrins, sich beim Erhitzen mit Salmiak in das Anilinopyrazol umzulagern, wurde auch noch beim Phenyl-β-naphtyliminopyrin einer Prüfung unterzogen und das dort Gefundene auch hier bestätigt gefunden.

Das Erhitzen der beiden Agentien wurde im Reagensrohr vorgenommen. Nachdem das Ganze mehrmals mit Wasser extrahiert worden war, um den überschüssigen Salmiak zu entfernen, wurde der Rückstand mehrmals mit wasserfreiem Alkohol aufgenommen. Aus der abgedampften alkoholischen Lösung erhielt ich eine ölige, zähe, braune Masse, die mit wenig Äther beim Reiben fest und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Die Verbindung bildet braune Nädelchen, die bei 125° schmelzen und in Alkohol, Äther, verdünnter Salzsäure, Toluol, Chloroform, Benzol löslich sind.

Die Reaktion verläuft analog der beim Anilopyrin nach der Gleichung:






Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1242 g Substanz ergaben 0,3644 g $CO_2$ und 0,0661 g $H_2O$.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 80,26 % | 80,02 % |
| H = 5,68 % | 5,95 %. |

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock auf Anregung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. A. Michaelis meinen verbindlichsten Dank auch an dieser Stelle auszusprechen für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse und die mir bereitwilligst erteilten wertvollen Ratschläge.